

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-193176

(43) 公開日 平成8年(1996)7月30日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	P S Z			
11/02	P T G			

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平7-5855

(22) 出願日 平成7年(1995)1月18日

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72) 発明者 佐野 強

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴木 喜三郎 (外1名)

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用インク

(57) 【要約】

【目的】 カラーインクジェット印刷において、記録画像が高発色で高品位、かつ混色におけるカラーブリードもなく単色のにじみもないインクジェット記録用インクを提供することにある。

【構成】 インクジェット記録インクに、少なくとも

(A) 0.2~10Wt%の着色剤、(B) 0.05~20Wt%の浸透剤、(C) 0.02~0.5Wt%のアルギン酸塩、(D) 0.5~20Wt%の固体湿潤剤の物質を含む。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも (A) 0.2~10Wt%の着色剤、(B) 浸透剤、(C) 0.02~0.5Wt%のアルギン酸塩、(D) 0.5~20Wt%の固体湿潤剤 (E) 水からなることを特徴とするインクジェット記録用インク。

【請求項 2】 前記 (B) の浸透剤が [I] インク中で臨界ミセル濃度以下の界面活性剤、[II] 1~10Wt%の 1 価アルコール、[III] 0.5~5Wt%の多価アルコールの誘導体から選ばれる単独あるいは複数の浸透剤であることを特徴とする請求項 1 記載のインクジェット記録用インク。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】 本発明は、インクジェット記録用インクに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来よりインクジェット記録方式においては様々な組成のインクが提案されている。最近の動向としては、特にオフィス等で一般に使用されている普通紙に印刷したときの印刷画像が高発色であり、しかも複数色の記録インクが接触することによって生じるにじみ (以下ブリードと呼ぶ) を軽減したインクが多岐にわたって提案されている。

【0003】 特開平 5-194884 号公報では、インクに高分子コロイドと少なくとも一種が臨界ミセル濃度 (cmc) 以上の界面活性剤および、低蒸気圧溶媒を添加し、記録紙でのブリードを軽減している。

【0004】 一方、特開平 6-88048 号公報では、界面活性剤の添加量がインクに対して cmc 以上、および純水に対し cmc 以下である記録インクを用い、界面活性剤の効果によって記録媒体とインクとのにじみ、および色境界のブリードを防止せしめている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記技術では次の点で課題が残されている。それは、まず記録媒体上でのドットの形状において、ドット周辺のシャープさに欠け、このために記録された画像のエッジがぼやけているという点である。

【0006】 さらに、界面活性剤の添加量が cmc 以上であることから、記録インクが紙内部へ深く浸透してしまうために発色性が低下するという問題がある。

【0007】 また、cmc 以上の界面活性剤の添加量ではインクに泡立ちが生じる等の懸念があり、インクの信頼性にも課題が残されている。

【0008】 このように、一般的には普通紙への記録品位はいまだ不十分な状態にとどまっているのが現状である。

【0009】 したがって本発明の目的は混色におけるカラーブリードと単色におけるにじみという相反する課題

(浸透性を高めると紙繊維への浸透によりひげなどのにじみが生じる。浸透性を抑えると紙面上にインクが乾燥せずに残りやすいため、ブリードが生じやすい。) を軽減もしくは解消させ、さらに、記録画像が高発色でかつ、印字品質がシャープでクリアになるようなインクジェット記録インクを提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】 上記課題を達成させるために様々な検討を行ったところ、高発色でかつ印字品質も高品位であり、混色におけるブリードもなく単色におけるにじみもない記録インクの発明に至った。

【0011】 すなわち本発明は、少なくとも (A) 0.2~10Wt%の着色剤、(B) 浸透剤、(C) 0.02~0.5Wt%のアルギン酸塩、(D) 0.5~20Wt%の固体湿潤剤 (E) 水からなることを特徴とするインクジェット記録用インクである。

【0012】 前記 (B) の浸透剤が [I] インク中で臨界ミセル濃度 (以下、cmc という) 以下の界面活性剤、[II] 1~10Wt%の 1 価アルコール、[III] 0.5~5Wt%の多価アルコールの誘導体から選ばれる単独あるいは複数の浸透剤であることを特徴とするインクジェット記録用インクである。

【0013】 本発明において提供する記録インクは混色におけるカラーブリードと単色におけるにじみという相反する課題を軽減もしくは解消させ、さらに、記録画像が高発色でかつ、印字品質がシャープでクリアになるような特性を見いだすことに成功し、発明に至った。

【0014】 すなわち、アルギン酸塩と固体湿潤剤の併用が、単色にじみと混色におけるカラーブリードという相反する特性を大きく改良できることがわかった。さらに浸透性も上記特性を大きく左右することがわかった。つまり、従来技術のように界面活性剤の添加量がインクに対し cmc 以上であると記録インクが必要以上に紙に浸透してしまうため、高発色の効果が薄れてしまう。

【0015】 本発明の浸透剤としてはインクに対し cmc 以下の界面活性剤、また、1~10Wt%の 1 価アルコールおよび 0.5~5Wt%の多価アルコールの誘導体の添加によって好ましい浸透性を得ることができ、この浸透性によってアルギン酸塩と固体湿潤剤の添加の効果が大きく表れる。

【0016】 上記、界面活性剤としては、陰イオン性、陽イオン性、両性、非イオン性のいずれも用いることが可能である。具体的にはアルキルスルホカルボン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、N-アシルアミノ酸およびその塩、N-アシルメチルタウリン塩、アルキル硫酸塩ポリオキシアルキルエーテル硫酸塩、アルキル硫酸塩ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、ロジン酸石鹼、ヒマシ油硫酸エステル塩、ラウリルアルコール硫酸エステル塩、アルキルフェノール型リン酸エステル、アルキル

型磷酸エステル、アルキルアリルスルホン酸塩、ジエチルスルホ琥珀酸塩、ジエチルヘキシルスルホ琥珀酸塩、ジオクチルスルホ琥珀酸塩、および、2-ビニルピリジン誘動体、ポリ4-ビニルピリジン誘動体などがある。両性界面活性剤としてはラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ヤシ油脂脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ポリオクチルポリアミノエチルグリシンその他イミダゾリン誘導体など、さらには、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルなどのエーテル系、ポリオキシエチレンオレイン酸、ポリオキシエチレンオレイン酸エステル、ポリオキシエチレンジステアリン酸エステル、ソルビタンラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ポリオキシエチレンステアレートなどのエステル系、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール、3, 5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オールなどのアセチレングリコール系（例えば日信化学 サーフイノール104、82、465、485、TGなど）などがある。中でも泡立ち、信頼性の良好な非イオン系界面活性剤が好ましく、特に、アセチレングリコール、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド付加の界面活性剤が好ましい。界面活性剤の添加量としてはc m cを越えると浸透性が著しく増すためにc m c以下の濃度で使用する必要がある。1価アルコールとしてはメタノール、エタノール、プロパノール等、炭素数が1から4の1価アルコールを用いる。添加量は1~10W t %の範囲で望ましい浸透性が得られる。また、多価アルコール誘導体としては、トリエチレングリコールモノブチルエーテルやプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルなどのグリコールエーテルを選択することができ、中でもブチルエーテルが好ましい。添加量は0.5~5W t %の範囲が良い。

【0017】一方、湿潤剤とは一般的には目詰まりを防止するために添加されるものであるが、前述のような効果を有するところの固体湿潤剤とは、常温では粉末や結晶状の固体で吸湿性が高く、インクや水に対し易溶でかつ、インクに湿潤性の機能をも有する試薬のことを言う。

【0018】この固体湿潤剤としては、尿素、ヒドロキシプロピル-β-シクロデキストリン、トリメチロールエ

タン、トリメチロールプロパン、カプロラクタム、などのほかシロ糖や果糖などの単糖類および多糖類を利用することもできる。添加量としては0.5~20W t %が望ましく、好ましくは1~10W t %である。

【0019】また、これら固体湿潤剤とグリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ヘキシレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、1, 3プロパンジオール、1, 5ペンタンジオール等の高沸点低揮発性の多価アルコール類や、その他N-メチル2-ピロリドン、1, 3ジメチルイミダゾリジノン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の含窒素有機溶剤との併用使用も可能である。

【0020】本発明において使用する(A)の着色剤には、酸性染料、食用染料、塩基性染料、反応性染料、分散性染料が挙げられる。特に好ましいものはC. I. ダイレクトレッド2、4、9、23、26、31、39、62、63、72、75、76、79、80、81、83、84、89、92、95、111、173、184、207、211、212、214、218、221、223、224、225、226、227、232、233、240、241、242、243、247、C. I. ダイレクトバイオレット7、9、47、48、51、66、90、93、94、95、98、100、101、C. I. ダイレクトイエロー8、9、11、12、27、28、29、33、35、39、41、44、50、53、58、59、68、86、87、93、95、96、98、100、106、108、109、110、130、132、142、144、161、163、C. I. ダイレクトブルー1、10、15、22、25、55、67、68、71、76、77、78、80、84、86、87、90、98、106、108、109、151、156、158、159、160、168、189、192、193、194、199、200、201、202、203、207、211、213、214、218、225、229、236、237、244、248、249、251、252、264、270、280、288、289、291、C. I. ダイレクトブラック9、17、19、22、32、51、56、62、69、77、80、91、94、97、108、112、113、114、117、118、121、122、125、132、146、154、166、168、173、199、C. I. アシッドレッド35、42、52、57、62、80、82、111、114、118、119、127、128、131、143、151、154、158、249、254、257、261、263、266、289、299、301、305、336、337、361、396、397、C.

1. アシッドバイオレット 5、34、43、47、48、90、103、126、C. I. アシッドイエロー 17、19、23、25、39、40、42、44、49、50、61、64、76、79、110、127、135、143、151、159、169、174、190、195、196、197、199、218、219、222、227、C. I. アシッドブルー 9、25、40、41、62、72、76、78、80、82、92、106、112、113、120、127、1、129、138、143、175、181、205、207、220、221、230、232、247、258、260、264、271、277、278、279、280、288、290、326、C. I. アシッドブラック 7、24、29、48、52、1、172、C. I. リアクティブレッド 3、13、17、19、21、22、23、24、29、35、37、40、41、43、45、49、55、C. I. リアクティブバイオレット 1、3、4、5、6、7、8、9、16、17、22、23、24、26、27、33、34、C. I. リアクティブイエロー 2、3、13、14、15、17、18、23、24、25、26、27、29、35、37、41、42、C. I. リアクティブブルー 2、3、5、8、10、13、14、15、17、18、19、21、25、26、27、28、29、38、C. I. リアクティブブラック 4、5、8、14、21、23、26、31、32、34、C. I. ベーシックレッド 12、13、14、15、18、22、23、24、25、27、29、35、36、38、39、45、46、C. I. ベーシックバイオレット 1、2、3、7、10、15、16、20、21、25、27、28、35、37、39、40、48、C. I. ベーシックイエロー 1、2、4、11、13、14、15、19、21、23、24、25、28、29、32、36、39、40、C. I. ベーシックブルー 1、3、5、7、9、22、26、41、45、46、47、54、57、60、62、65、66、69、71、C. I. ベーシックブラック 8、等が挙げられる。これらの添加量は染料の種類、溶媒成分の種類、要求特性等によって決定されるがインク全重量に対し、0.2~10重量%、好ましくは0.5~5重量%の範囲で添加するのがよい。

【0021】本発明のインクジェット記録用インクの成

分は上記の通りであるがその他従来公知の水溶性有機溶剤、各種の分散剤、粘度調整剤、蛍光増白剤等を必要に応じて添加することができる。それらの例を以下に示す。セルロース類、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、水溶性樹脂等の水溶性の天然あるいは合成高分子物を粘度調整剤として、更に、緩衝液による pH 調整剤、防カビ剤等を挙げることができる。

【0022】また、記録液を帯電するタイプのインクジェット記録方法に使用される記録液を調合する為には、塩化リチウム、塩化アンモニウム、塩化ナトリウムの無機塩類等の比抵抗調整剤が添加される。

【0023】尚、熱エネルギーの作用によって記録液を吐出させるタイプのインクジェット記録方法に適応する場合には、熱的な物性値（蒸発熱、沸点、融点、比熱、熱膨張係数、熱伝導率等）が調整されることもある。

【0024】本発明のインクジェット記録用インクは、上記の如き成分を混合し溶解させた後、不純物などを濾過して得られる。

【0025】またインク物性としてはヘッドからの安定吐出、ヘッドへの安定インク供給を確保する為に、50 mPa・s 以下であることが望ましく、さらに望ましくは 20 mPa・s 以下が良い。

【0026】

【実施例】本発明のインクジェット記録用インクについて以下に説明する。

【0027】まず、本発明のインクの実施例を示す。組成比の数値の単位は全て重量パーセント濃度である。

【0028】本発明の実施例 1 から実施例 6 のインクの組成および比較例 1 から比較例 3 のインクの組成を表 1 から表 4 に示す。

【0029】また、表 1 および表 2 の組成で次の略語を使用する。

【0030】TME=トリメチロールエタン

TMP=トリメチロールプロパン

HPβCD=ヒドロキシプロピルβ-シクロデキストリン

TEGmBE=トリエチレングリコールモノブチルエーテル

PGmBE=プロピレングリコールモノブチルエーテル

【0031】

【表 1】

	実施例 1				実施例 2				実施例 3			
	Yellow	Magenta	Cyan	Black	Yellow	Magenta	Cyan	Black	Yellow	Magenta	Cyan	Black
着色剤	Direct Yellow86	1.0										
	Direct Yellow132	1.0										
	Acid Yellow23				2.0							
	Acid Yellow110								1.8			
	Acid Red52									0.8		
	Acid Red289					1.3				1.2		
	Acid Red254		0.8			0.5						
	Acid Red249		1.2									
	Acid Blue9											
	Acid Blue40						2.0				2.2	
	Direct Blue199		1.6									
	Direct Black168			2.5								
	Direct Black154							2.2				
	Acid Black172											2.7
固体湿潤剤	7-ギン酸トリウム		0.2			0.5				0.02		
	TME		5.0									
	TMP						5.0					
	尿素									7.0		
	HPβCD											
湿潤剤	ジエチレングリコール											
	グリセリン											
	2-ピロリドン											
	1,5-ペンタジオール											
	サ-フィ-#465		0.5			0.5				2.0		
浸透剤	TEGmBE											
	PGmBE											
	エタノール											
	プロパノール											

	実施例 4				実施例 5				実施例 6			
	Yellow	Magenta	Cyan	Black	Yellow	Magenta	Cyan	Black	Yellow	Magenta	Cyan	Black
着色剤	Direct Yellow86	1.0							1.2			
	Direct Yellow132	1.0							0.7			
	Acid Yellow23						2.0					
	Acid Yellow110											
	Acid Red52		0.8									
	Acid Red289		1.2									
	Acid Red254					0.8						
	Acid Red249					1.2				2.0		
	Acid Blue9			2.0								
	Acid Blue40										2.0	
	Direct Blue199						1.6					
	Direct Black168							2.1				
	Direct Black154			2.5								
固体湿潤剤	Acid Black172											2.2
	アギン酸トリウム		0.2			0.2				0.2		
	TME					20.0				4.0		
	TMP											
	尿素											
	HPβCD		0.5									
	ジエチレングリコール									4.0		
	グリセリン											
	2-ピロリドン											
	1,5-ペンタンジオール											
	サフ/ノ-M65					0.6						
	TEGmBE										1.0	
浸透剤	PGmBE											
	エタノール		4.0									
	プロパノール											

【0033】

【表3】

	比較例 1				比較例 2				比較例 3			
	Yellow	Magenta	Cyan	Black	Yellow	Magenta	Cyan	Black	Yellow	Magenta	Cyan	Black
着色剤	Direct Yellow86	1.0										
	Direct Yellow132	1.0										
	Acid Yellow23				2.0				1.8			
	Acid Yellow110											
	Acid Red52									0.8		
	Acid Red289					1.3				1.2		
	Acid Red254		0.8			0.5						
	Acid Red249		1.2									
	Acid Blue9						2.0					
	Acid Blue40										2.2	
	Direct Blue199		1.6									
	Direct Black168			2.5								
	Direct Black154							2.2				
	Acid Black172											2.7
固体湿潤剤	7水・ノ酸ナトリウム						0.2			0.2		
	TME		5.0							5.0		
	TMP											
	尿素											
湿潤剤	HPBCD											
	ジエチレングリコール											
	グリセリン											
	2-ピロリドン											
	1,5-ペンタンジオール						6.0					
浸透剤	サフ・ノ・M465		0.5				0.5			2.0		
	TEGmBE											
	PGmBE											
	エタノール											
	プロパノール											

		比較例4				比較例5			
		Yellow	Magenta	Cyan	Black	Yellow	Magenta	Cyan	Black
着色剤	Direct Yellow86	1.0							
	Direct Yellow132	1.0							
	Acid Yellow23					2.0			
	Acid Yellow110								
	Acid Red52		0.8						
	Acid Red289		1.2						
	Acid Red254						0.8		
	Acid Red249						1.2		
	Acid Blue9			2.0					
	Acid Blue40								
	Direct Blue199							1.6	
	Direct Black168								2.1
	Direct Black154				2.5				
	Acid Black172								
固体湿潤剤	アルギン酸ナトリウム	0.6				0.2			
	TME	5.0				22.0			
	TMP								
	尿素								
	HPBCD								
湿潤剤	ジエチレングリコール								
	グリセリン								
	2-ピロリドン								
	1,5-ペンタンジオール								
浸透剤	サーフィナーM465	0.5				0.5			
	TEGmBE								
	PGmBE								
	エタノール								
	プロパノール								

【0035】次に本発明の比較例について説明する。

【0036】比較例1はアルギン酸塩を添加しないインクである。

【0037】比較例2は固体湿潤剤を加えていない系である。

【0038】比較例3は浸透剤の添加量が多い系である。

【0039】比較例4はアルギン酸塩の添加量が多い系である。

【0040】比較例5は固体湿潤剤の添加量が多い系である。

【0041】上記インクの各成分を混合して60℃で2時間攪拌した後、0.8μm径のメンブランフィルタを用い、2kg/cm²の圧力で加圧濾過し、インクを得た。

【0042】インクジェット記録は吐出ノズル径30μm、圧電素子駆動電圧25V、駆動周波数5.5kHz、解像度360ドット/インチ、インク吐出量0.05μgに調整した試作48ノズルインクジェット評価機を用いて、PPC用紙（ゼロックス社登録商標PPC用紙、リコー社登録商標RICOPY6200）、再生紙（本州製紙登録商標やまゆり）、ボンド紙（ミード社登

録商標ギルバートボンド25%コットン紙）、上質紙（王子製紙登録商標OK上質紙L）の4種を用いて印字評価を行った。

【0043】評価項目

試験1 単色における印字のにじみ防止効果

YMC、RGBおよびBkの7色のキャラクタ印字を行いその印字品位を評価した。評価結果は、次のように分類した。

◎：印字品質に紙による差はほとんど無く、にじみ、ひげが観察されない。

○：印字品質に紙による差が多少見られるが、にじみ、ひげは気にならない。

△：印字品質に紙による差があり、紙によっては、にじみ、ひげが観察される。

×：印字品質に紙による差が有り、どの紙においてもにじみ、ひげが観察される。

【0044】試験2 混色印字におけるブリード防止効果

Bkの文字の周りをYMC、RGBのカラーで塗りつぶす印字を行い、Bk文字の各色へのブリードを評価した。評価結果は、次のように分類した。

◎：印刷状態に紙による差はほとんど無く、ブリードや

ひげが観察されない。

○：印刷状態に紙による差が多少見られるが、ブリードやひげは気にならない。

△：印刷状態に紙による差があり、紙によっては、ブリード、ひげが観察される。

×：印刷状態に紙による差が有り、どの紙においてもブリード、ひげが観察される。

【0045】試験3 印字濃度向上

実施例1で得られた印字と比較例1と比べた印字濃度の変化を以下のように示した。

◎：OD値が5%以上向上した。

○：OD値率が5%以内であった。

×：OD値の変化率が5%以上減少した。

【0046】試験4 印字安定性

常温での連続印字中のドット抜けおよびインクの飛び散りの有無を観察し、10回以上発生するまでの時間を調査する。評価結果は、次のように分類した。

◎：48時間以上ドット抜けまたはインクの飛び散りが10回発生しない。

○：24～48時間の内にドット抜けまたはインクの飛び散りが10回発生する。

△：1～24時間の内にドット抜けまたはインクの飛び散りが10回発生する。

×：1時間以内にドット抜けまたはインクの飛び散りが10回以上発生する。

【0047】以上の評価結果を表5に示す。

【0048】

【表5】

	試験1	試験2	試験3	試験4
実施例1	◎	◎	◎	◎
実施例2	◎	◎	○	◎
実施例3	◎	○	◎	◎
実施例4	◎	◎	-	◎
実施例5	◎	○	-	◎
実施例6	◎	◎	-	◎
比較例1	×	×	×	◎
比較例2	×	×	○	◎
比較例3	◎	◎	×	×

10

【0049】次に、本実施例および比較例に提示したサーフィノール465のインクへの溶解状態を図1に示す。

【0050】図中のcmcを挟んでA点は実施例1および実施例2におけるサーフィノール465の濃度である。また、B点は比較例3におけるサーフィノール465の濃度である。

【0051】

【発明の効果】本発明によればカラーインクジェット印刷において、記録画像が高発色で高品位、かつ混色におけるカラーブリードもなく単色のにじみもないインクジェット記録用インクを提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】サーフィノール465のインクへの溶解状態を示す図である。

【図1】

